

Projektförslag: Kopparkorrosion i rent syrefritt vatten: Undersökning av koppartrådar i ett 19 år gammalt palladiumförslutet provrör.

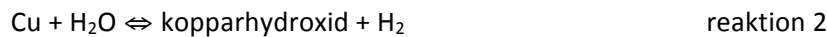
Bakgrund

1986 publicerade Gunnar Hultquist en artikel i Corrosion Science,(26, 173, 1986). Han redovisade här resultat som kunde tyda på att koppar kunde reagera med vatten under bildning av kopparoxider och väte enligt:



Han hade placerat koppartrådar i provrör av sodaglas och förslutit provrören med platina- och palladiumbleck. Då det fanns syre från början i systemen, dels som löst syre i vattnet, dels i form av en luftspalt mellan vattnet och förslutningsblecken, skedde en viss oxidation av koppartrådarna. Emellertid uppstod en skillnad mellan förslutningarna. Koppartrådarna i provrören förslutna med palladium blev mer missfärgade än koppartrådarna förslutna med platinableck. Palladium är känt för att kunna lösa stora mängder väte.

Hultquist och medarbetare har senare fokuserat på reaktionen:



1990 fick SP i uppdrag av dåvarande Statens Kärnbränslenämnd (SKN) att upprepa Hultquists experiment från 1986 med koppar och vatten och att om möjligt iaktta kulörskillnader mellan de olika förslutningarna.

Vi inledde undersökningen med provrör av kvartsglas och koppar-, platina- och palladiumbleck från Goodfellow Ltd. Vattnet var från början inte fritt från syre. Det fanns också en luftspalt över vattenytan. Detta var helt enligt Hultquists experiment. Kopparblecken slipades rena från all beläggning innan de placerades i provrören. Som nämnts gick det ursprungliga uppdraget ut på att iaktta skillnader i kulör hos kopparblecken förslutna med palladium respektive platina. Gunnar Hultquist var med vid provberedningen. I själva verket kom han att själv genomföra det mesta av provberedningen inklusive slipning av blecken och förslutningen.

Ganska snart stod det klart att det inte uppträdde några skillnader mellan de olika förslutningarna. Gunnar Hultquist påpekade då på att vi inte använt sodaglas, vilket han gjort, och att vi använde kopparbleck i stället för trådar. Hela proceduren upprepades därför med sodaglas och koppartrådar. Även denna gång genomfördes det mesta av provberedningen av Gunnar Hultquist. Denna gång uppträdde en svag, men ändå enligt vår mening, signifikant kulörskillnad mellan Pd- och Pt-förslutningarna. Något som vi också rapporterade till uppdragsgivaren.

Uppdraget utvidgades nu till att bestämma metallförlusten i de olika provrören. Detta gällde både för kopparbleck och koppartrådar. Vi använde en standardiserad procedur (ISO 8407) för att bestämma hur mycket koppar som oxiderats. Metoden bygger på att oxidskiktet avlägsnas genom betning med amidosulfonsyra ($\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$). Vi kunde inte upptäcka några signifikanta skillnader mellan förslutningarna vare sig för kopparblecken eller koppartrådarna.

Ett platinaförslutet provrör med trådar sprang läck. Trådarna i detta provrör blev snabbt helt svarta. Vi skar av botten på provröret och läckttestade förslutningsfogen. Vi kunde konstatera att denna

läckte. Då ett Pt-förslutet provrör måste kasseras plockade vi också bort ett Pd-förslutet dito. Detta Pd-förslutna provröret finns kvar intakt efter nästan 20 år.

Vid mötet den 24:e mars 2010 hos SKB framförde Gunnar Hultquist kritik mot att provröret legat ner. Vatten kom då givetvis i kontakt med palladiumförslutningen. Vattenkontakten skulle stoppa reaktionerna ovan eller kraftigt sänka reaktionshastigheten. Mot detta kan invändas att på grund av den mycket stora förslutningsfogen låg inte provröret helt horisontellt utan lutade något, vilket ledde till att "luften" låg som en bubbla mot palladiumblecket. Uppskattningsvis var ca 25 % av Pd-blecket inte täckt av vatten.

Att en direkt kontakt mellan vatten och palladiumblecket nämnvärt skulle påverka reaktionshastigheten förefaller dock osannolikt. Vid hydreringsreaktioner i vattenslurry med palladium som katalysator går reaktionerna mycket fort trots att palladiumet är omgivet av vatten. Jag har diskuterat frågan om kopparkorrosion i rent syrefritt vatten med Bengt Andersson. Han är professor på Chalmers (kemisk reaktionsteknik) och är expert inom heterogen katalys. Han är dock inte expert inom korrosion. Han har emellertid mycket svårt att förstå att vattenkontakten med palladium i sig skulle påverka transporten och inlösningen av väte i palladium och därmed korrosionshastigheten av koppar. Nu kan det möjligen finnas andra förklaringar till att reaktionshastigheten sjunker t ex utfällning av koppar på palladiumytan.

Förslag på undersökningar

Provröret med innehåll består av sex komponenter som kan undersökas var för sig:

1. Tre Koppartrådar
2. Vatten
3. Pd-förslutningsbleck
4. Sodaglasprovrör
5. Förslutningsfogen
6. Luftspalt ovan vattenytan

De föreslagna metoderna nedan är valda för att ge information om kemisk sammansättning och mängd av olika identifierade ämnen. Vi anser att det är viktigt att med olika tekniker visa på samma resultat för en frågeställning.

1. Koppartrådar

Dessa är de viktigaste objekten att undersöka. Framförallt måste tre frågor besvaras.

1. Vilken är sammansättningen hos oxidskiktet.
2. Hur tjockt är oxidskiktet eller hur mycket koppar har oxiderats.
3. Har eventuellt bildat väte trängt in i kopparmaterialet. Om så skett kan detta leda till försprödning av kopparn.

För att bestämma sammansättningen föreslår vi följande analysmetoder.

- ToF-SIMS (Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry. Detta är en metod som har en mycket hög känslighet. Man får information om både den atomära och molekyllära sammansättningen. För ämnen under en molmassa på 200 g/mol kan ämnena direkt identifieras. Med ToF-SIMS kan man också ta upp en djupprofil genom hela oxidskiktet och

sedan in i kopparmaterialet för att här detektera förekomst av väte. ToF-SIMS är en icke förstörande metod. Analysen och djupprofileringen sker över en mikroskopisk yta. Tekniken är också mycket ytkänslig. Delar av ett monolager kan detekteras. Det bör här nämnas att Hultquist på vårt uppdrag undersökte några kopparbleck med SIMS. Han fann då bland annat CuOH^+ , CuH^+ och CuH_2O^+ .

- ESCA/XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) Detta är också en mycket ytkänslig metod som kompletterar ToF-SIMS. ESCA/XPS är också en icke förstörande metod.
- Röntgendiffraktion. Denna teknik ger den kemiska sammansättningen hos oxidskiktet.
- FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) kombinerat med ett IR-mikroskop ger information om den kemiska sammansättningen hos oxidskiktet.
- Konfokal Ramanspektroskopi/mikroskopi. Detta är en komplementär metod till FTIR-spektroskopi. En stor fördel med Ramanspektroskopi/mikroskopi är den mycket höga laterala upplösningen, vilket är av stor betydelse på runda prov.
- SEM (Scanning Electron Microscopy) ger högupplösande bilder på ytan av oxidskiktet.
- Bestämning av mängd koppar som har oxiderats.
 - Oxidskiktet avlägsnas genom betning enligt ISO 8407 med amidosulfonsyra ($\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$)
 - Katodisk reduktion (filmtjocklek)

Betning och katodisk reduktion tillsammans med djupprofilering med ToF-SIMS torde ge en mycket god uppfattning om tjockleken hos bildat oxidskikt eller annorlunda uttryckt kopparförlusten orsakade av reaktioner mellan vatten och koppar.

Problem och risker

När det gäller röntgendiffraktion, FTIR- och Ramanspektroskopi finns risk att dessa metoder inte ger så mycket information. Däremot riskeras inte de andra analysmetoderna genom att något kan gå sönder.

2. Vatten

Då pH hos vattnet kan vara av betydelse för oxidationsreaktionerna föreslår vi att provröret öppnas i en inert atmosfär genom att använda en "Glove Bag". Atmosfärens koldioxid löser sig snabbt i rent vatten och orsakar en sänkning av pH. Med en "Glove Bag" öppnas provröret i en argonatmosfär. pH-instrumentet finns i "Glove Bagen".

- pH-bestämning
- ICP-MS (Inductive Coupled Plasma-Mass Spectrometry). Denna metod är synnerligen lämplig för att analysera vattnet med avseende på koppar och eventuell förekomst av andra grundämnen.

Problem och risker

pH-bestämning kräver användning av t ex en Glove Bag.

3. Palladiumbleck

Av intresse här är att undersöka eventuell närvaro av koppar på Pd-ytan. Det är också av stor betydelse att bestämma mängden väte löst i palladiumblecket. Det är därför mycket viktigt att ta upp en djupprofil av väte in i Pd-blecket med ToF-SIMS.

Vi föreslår här delvis samma metoder som för koppartrådarna.

- ToF-SIMS
- ESCA/XPS
- Svepelektronmikroskopi

De två först nämnda teknikerna ger information om sammansättningen på ytan av Pd-blecket.

Problem och risker

Vi förutser inga problem eller risker

4. Provrör

Här är intresset framförallt inriktat på att hitta kopparföreningar på provrörsytan. Föreslagna metoder är:

- ToF-SIMS
- ESCA/XPS

Dessa båda metoder är, som nämnts ovan, mycket ytkänsliga.

Problem och risker

Vi förutser inga problem eller risker

5. Förslutningsfogen.

Tätheten hos fogen kan testas med t ex en heliumläcktestare. Mycket små läckage kan upptäckas. Provröret måste då öppnas genom att botten skärs av eller att man borrar eller slippar fram ett hål genom botten av provröret.

Problem och risker

Det finns en påtaglig risk att hela provröret går sönder, vilket kommer att leda till att t ex vattenanalyser går om intet. Vi har bara ett prov. En fråga är också vilken information vi får. Fogen är med största sannolikhet mycket tät. Om Cu-trådarna varit kraftigt oxiderade (svarta), uppstår naturligtvis frågan om det skett genom luftläckage genom fogen. Nu är så inte fallet.

6. Luftspalten

Det är givetvis mycket intressant att analysera innehållet i gasbubblan med t ex GC-MS (gaskromatografi-masspektrometri). Innehåller den bara kväve eller finns det även t ex väte.

Problem och risker

Innehållet i luftspalten (gasbubbla) är synnerligen svårt att analysera. Vi måste borra ett hål igenom palladiumblecket eller igenom botten av provröret. I båda fallen finns risk att vi förlorar information om innehållet i gasbubblan genom att den omgivande atmosfären (argon) läcker in. I det förstnämnda fallet riskerar vi att kontaminera vattnet. I det sistnämnda fallet (igenom provrörsbotten) är risken påtaglig att provröret går sönder och vi förlorar vattnet. Vi föreslår därför att ingen analys genomförs.

Tidsåtgång

Undersökningarna kan genomföras på någon månad.

Det kan vara lämpligt att undersökningen delas upp i etapper. Efter varje etapp rapporteras resultatet till uppdragsgivaren. Denne avgör sedan om och hur undersökningen skall fortsätta.

I en första etapp bör fokus vara riktat mot koppartrådarna. Här är det viktigaste att bestämma sammansättningen hos oxidskiktet och mängden korroderad koppar. Förekomst av väte i kopparmetallen bör också undersökas.

Med vänlig hälsning

Kenneth Möller, Tekn. Dr.
Forskare

SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut

SP Technical Research Institute of Sweden

Kemi och Materialteknik/Chemistry and Materials Technology

Box 857, SE-501 15 Borås, Sweden

Tel: 010 516 50 00, (direkt) 010 516 51 88

Mobil: 070-216 82 13

Telefax: 033 10 33 88

E-post:kenneth.moller@sp.se

Internet: www.sp.se